EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES
OCTOBRE 1911

BEITRAG ZUR THEORIE DER OPALESZENZ VON GASEN IM KRITISCHEN ZUSTANDE

VON

M. SMOLUCHOWSKI



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1911

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

a) Classe de Philologie,

b) Classe d'Histoire et de Philosophie,

c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie le «Bulletin International» qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. Le Bulletin publié par les Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie réunies, est consacré aux travaux de ces Classes. Le Bulletin publié par la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles paraît en deux séries. La première est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série contient les travaux se rapportant aux Sciences Biologiques.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. **Ladislas Natanson,**
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

7 listopada 1911.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1911. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES
OCTOBRE 1911

BEITRAG ZUR THEORIE DER OPALESZENZ VON GASEN IM KRITISCHEN ZUSTANDE

VON

M. SMOLUCHOWSKI





CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1911

Przyczynek do teoryi opalescencyi w gazach w stanie krytycznym. — Beitrag zur Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande.

Mémoire

de M. **MARYAN SMOLUCHOWSKI** m. c.,

présenté dans la séance du 17 Juillet 1911.

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle eine Theorie entwickelt[1]), der zufolge die in Gasen und Flüssigkeiten notwendigerweise vorhandenen und durch Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu berechnenden Ungleichförmigkeiten der Verteilung der Moleküle sich durch das Tyndall'sche Phänomen bemerkbar machen müßten, und insbesondere die Opaleszenz von Gasen im kritischen Punkte hierauf zurückzuführen wäre. Seitdem ist diese Theorie mehrfach Gegenstand theoretischer Diskussion gewesen und es sind bemerkenswerte experimentelle Untersuchungen erschienen, welche die Möglichkeit einer allseitigen Verifizierung derselben durch Messung des Opaleszenzvermögens näher gerückt haben.

Deshalb möchte ich nun zu einigen hiebei aufgeworfenen Fragen Stellung nehmen und insbesondere einige die experimentelle Seite betreffenden Punkte näher ausführen.

Ein abfälliges Urteil über diese Theorie ist von Rothmund[2]) gefällt worden, anläßlich seiner Experimentaluntersuchungen über kritische Trübung von binären Flüssigkeitsgemischen, worin sich dieser Forscher folgendermaßen ausspricht: „Ich glaube, daß man von dem weiteren Ausbau der Hypothese von Donnan viel eher eine Klärung und Förderung der Frage erwarten darf, als von dem Hereinziehen des Wahrscheinlichkeitsbegriffes". Doch findet sich bei Rothmund kein tatsächlich gegen diese Theorie sprechendes

[1]) Bull. de l'Acad. d. Sc. Crac. Déc. 1907, S. 1057, Ann. d. Phys. **25**, S. 205 (1908).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, S. 54 (1908).

Argument, außer höchstens einer gewissen Abneigung gegen kinetische Theorie überhaupt, die heute wohl nicht mehr als Beweisgrund gelten darf. Unsere Theorie sieht die Opaleszenz als natürliche Folge einer Tatsache an, die jeder zugeben muß, der die Prinzipien der Molekularkinetik anerkennt, wogegen Donnan höchst gekünstelte und „ad hoc" erfundene Hypothesen über Kapillarspannung einführen muß, deren Berechtigung sehr zweifelhaft und dazu experimentell unkontrollierbar erscheint.

Wesendonck[1]) meint, daß beide Theorien sich als im Grunde genommen identisch erweisen, wenn man die Donnan'sche Hypothese durch Annahme eines stetigen Überganges innerhalb der Kapillarschicht modifiziert. Das glaube ich nicht, denn der kinetischen Theorie zufolge hat man es hier, ebenso wie bei den Brown'schen Molekularbewegungen, mit Erscheinungen zu tun, die außerhalb der üblichen makroskopisch-thermodynamischen Anschauungsweise stehen. Das eigentliche Agens sind hier eben nicht die in den Kapillarerscheinungen zutage tretenden Molekularkräfte, sondern die unregelmäßigen Molekularbewegungen, welche fortwährend wechselnde, den Gesetzen des statistischen Gleichgewichts folgende, diffuse Anhäufungen und Verdünnungen hervorrufen. Dieser Unterschied tritt auch darin hervor, daß unserer Theorie zufolge auch ein ideales Gas, ohne intramolekulare Anziehungskräfte, eine gewisse, wenn auch sehr schwache Opaleszenz aufweisen müßte[2]), wogegen nach Donnan hievon keine Rede wäre.

F. B. Young spricht sich, ohne die hier vertretene Theorie zu kennen, zu Gunsten eines von Küster gegebenen kinetischen Erklärungsversuches aus[3]), wonach die nach Maxwell zu erwartenden Ungleichförmigkeiten der Temperatur lokale Kondensationserscheinungen veranlassen würden. Dagegen ist jedoch zu bemerken, daß die primäre, durch Opaleszenz sich kundgebende Erscheinung eine Ungleichförmigkeit der optischen Dichte ist und daß sich eine solche ganz unabhängig von dem Maxwell'schen Temperaturverteilungsgesetze einstellen muß, da sie aus der zufälligen Gruppierung der Moleküle hervorgeht.

Eine bedeutende Förderung hat die kinetische Theorie der

[1]) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges., **10**, S. 483 (1908).

[2]) Siehe Anhang.

[3]) F. B. Young, Phil. Mag. **20**, S. 817, S. 824 (1910); Küster, Lehrb. d. physikal. Chemie (1907).

Opaleszenz durch eine Arbeit von Einstein[1]) erfahren. Ich hatte in der eingangs erwähnten Arbeit darauf hingewiesen, daß Lord Rayleigh's Formel für das Absorptionsvermögen h eines trüben Mediums:

$$h = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{n T^2}{\lambda^4} \left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2$$

im Verein mit der a. a. O. angegebenen Formel für die Ungleichförmigkeiten der Dichte, auf Grund des bekannten Zusammenhanges zwischen Dichte und Brechungsindex eine quantitative Berechnung dieser Erscheinungen ermöglicht, und hatte auch einige Zahlen beispielshalber angeführt, ohne jedoch die Endformel ausführlich anzuschreiben. Denn es schien mir, daß eine solche Berechnung nur eine sehr rohe Schätzung der Größenordnung ermöglicht, da ja unser Fall verschiedene Eigentümlichkeiten aufweist, welchen die Voraussetzungen der Rayleigh'schen Rechnung nicht angepaßt sind.

Nun hat aber Einstein für den Fall einer nicht allzunahe dem kritischen Punkte befindlichen Substanz durch direkte Berechnung der Intensität der von einem solchen Medium zerstreuten Lichtwellen dieselbe Formel erhalten, welche aus jenen Überlegungen hervorgeht, nämlich[2]):

$$(1) \ldots \quad h = \frac{8\pi^3}{27} \frac{[(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)]^2}{\lambda^4} \frac{H\theta}{N} \frac{\left(-\frac{\partial v}{\partial p}\right)}{v},$$

wo H die Gaskonstante für ein Grammolekül, N die Anzahl der in einem solchen enthaltenen Moleküle, $-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ den Kompressibilitätskoeffizienten der Substanz bedeutet.

Mit jener Größe ist die Intensität s des in den Öffnungswinkel 1 in senkrechter Richtung zum einfallenden Strahl (dessen Inten-

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, S. 1275 (1910).

[2]) Vergl. dessen Formel (18) S. 1293 a. a. O. Die von mir für Luft angegebene Zahl (Ann. d. Phys. **25**, S. 216, 1908) ist durch einen Rechenfehler entstellt, sie sollte doppelt so groß sein.

Anm. bei d. Korrektur: W. H. Keesom hat soeben in den Ann. d. Phys. **35**, S. 591 (1911) einen Auszug aus der weiter unten zu besprechenden, gemeinsam mit Kamerlingh Onnes verfaßten Arbeit wiederabgedruckt und hat darin die Ableitung der obigen Formel im Sinne meiner Arbeit ausführlich dargestellt.

sität $= 1$ gesetzt) ausgesendeten Opaleszenzlichtes durch die Relation verbunden:

$$(2) \ldots \qquad s = \frac{3}{16\pi} h$$

Außer diesen theoretischen Forschungen ist insbesondere eine sehr bemerkenswerte Arbeit von Prof. Kamerlingh-Onnes und Dr Keesom[1]) zu nennen, welche zum Teil bereits eine experimentelle Verifizierung jener Formel geliefert hat. Diese Forscher messen die hier mit s bezeichnete Größe für Äthylen bei Temperaturen von 0·06° bis 2·41° über dem kritischen Punkt und finden im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung mit Formel (1), sowohl betreffs der relativen wie der absoluten Werte, wenn in derselben die von Verschaffelt[2]) abgeleitete empirische Formel eingeführt wird:

$$(3) \ldots \qquad v \frac{\partial p}{\partial v} = -10 \frac{p_0}{\theta_0} (\theta - \theta_k)$$

Außerdem sind unabhängig hievon an Äther ausgeführte Relativmessungen F. B. Young's[3]) zu verzeichnen, welche im allgemeinen ein mit jenen übereinstimmendes Bild geben, sich jedoch wegen der ziemlich rohen graphischen Darstellungsart zu einer genauen quantitativen Vergleichung nicht eignen.

Da eine weitere Ausdehnung solcher Messungen (mit speziellen Vorsichtsmaßregeln betreffs Reinheit der Substanz, deren Bedeutung aus den Untersuchungen Young's klar hervorgeht) sehr wünschenswert ist, mag es von Interesse sein, die Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes eingehender zu betrachten die der Theorie zufolge eine Substanz aufweisen sollte, welche z. B. die reduzierte Van der Waals'sche Gleichung befolgt:

$$\pi = \frac{8\vartheta}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}$$

Letztere nimmt in der Umgebung des kritischen Punktes $\pi = \varphi = \vartheta = 1$ die Form an:

[1]) H. Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom. Comm. from Phys. Lab. Leiden, Nr. 104, S. 15 (1908).

[2]) J. E. Verschaffelt, Comm. from Phys. Lab. Leiden, Nr. 6 (1903).

[3]) F. B. Young, Phil. Mag., 20, S. 793 (1910).

$$(4) \ldots \qquad \Delta\pi = 4\Delta\vartheta\,[1 - \tfrac{3}{2}\,\Delta\varphi + \tfrac{9}{4}\,\Delta\varphi^2] - \tfrac{3}{2}\,\Delta\varphi^3$$

wo die Abkürzungen $\Delta\pi = \pi - 1 = \frac{p - p_k}{p_k}$ u. s. w. gebraucht sind.

Nun beträgt die Wahrscheinlichkeit einer Verdichtung vom spezifischen Volum v_0 auf v für ν Moleküle, gemäß der ganz allgemeinen von mir a. a. O. abgeleiteten Formel (5):

$$(5) \ldots \qquad W(v) = b\,e^{\frac{\nu}{R\Theta}\int_{v_0}^{v}(p - p_0)\,dv}$$

In der Nähe des kritischen Punktes kann man den Exponenten unter der Annahme, daß die Verdichtung $\delta = \frac{v_0 - v}{v_0}$ nicht groß ist, angenähert entwickeln:

$$(6) \quad \int_{v_0}^{v_0(1-\delta)}(p - p_0)\,dv = -p_k v_k \left[\frac{\delta^2}{2}\left(6\Delta\vartheta - 18\,\Delta\vartheta\Delta\varphi + \tfrac{9}{2}\,\Delta\varphi^2\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\delta^3}{3!}(18\Delta\vartheta - 9\Delta\varphi) + 9\,\frac{\delta^4}{4!}\right]$$

Die dritte Potenz von δ ist somit im allgemeinen gegenüber der zweiten zu vernachlässigen, und dasselbe gilt bezüglich der vierten, falls $\Delta\vartheta$ groß ist im Vergleich zu $\frac{\delta^2}{8}$. Doch ist es nicht leicht, den Bereich dieser Beschränkung genau zu bezeichnen, da δ^2 von der Größe des betrachteten Volums abhängig ist. Wenn wir δ^2 mittels (5) für einen Würfel von der Kantenlänge einer Lichtwelle berechnen, um eine Schätzung der Größenordnung zu ermöglichen, so kommen wir zu dem Schlusse, daß die Vernachlässigung von δ^4 nur innerhalb eines Abstandes von 0·01° von der kritischen Temperatur nicht gestattet ist; doch möchte ich nicht wagen, hierüber einen bestimmten Ausspruch zu tun, bevor die vollständige Berechnung der kritischen Opaleszenz (mit Beibehalt von δ^4) ausgeführt ist.

Das Glied mit δ^4 würde im Vergleich mit der vereinfachten Formel eine Verminderung der Opaleszenz bewirken, insbesondere für kürzere Wellenlängen, und das könnte auch die Farbe der Opaleszenz modifizieren, doch ist es auch möglich, daß die von Kamerlingh-Onnes und Keesom unterhalb 0·5° Abstand vom kritischen Punkt beobachteten Abweichungen von der Proportio-

nalität mit $1/\lambda^4$ (Rayleigh's Blau) davon herrühren, daß bei solchen Temperaturen die Dichteabweichungen auch für solche Volumina merklich werden, welche nicht mehr als klein im Vergleich zur Lichtwellenlänge aufgefaßt werden können (während im obigen die Volumina T als klein im Vergleich zu λ vorausgesetzt waren).

Ohne jetzt auf diese Frage näher einzugehen, setzen wir für das Weitere voraus, daß das Tyndall'sche Phänomen in einer solchen Entfernung vom kritischen Punkt beobachtet wird, daß die Vernachlässigung von δ^4 statthaft ist. In diesem Falle ist Formel (1) gültig, und zwar mit Substitution von

$$(7) \ldots \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -6\,\frac{p_k}{v_k}\left[\Delta\vartheta\,(1 - 3\Delta\varphi) + \tfrac{3}{4}\Delta\varphi^2\right]$$

Die Abhängigkeit von Temperatur und spezifischem Volum kann durch ein System hyperbolischer „Isoopaleszenz-Kurven" dargestellt werden:

$$s\,(\Delta\vartheta - 3\Delta\vartheta\Delta\varphi + \tfrac{3}{4}\Delta\varphi^2) = \text{const.}$$

Nun nehmen wir an, daß die Substanz in einer Natterer'schen Röhre eingeschlossen ist und daß deren Temperatur langsam abnimmt, bis Trennung in zwei Phasen stattfindet. Die Temperatur, wo dies für ein gegebenes $\Delta\varphi$ eintritt, ist durch die Gleichung der Grenzkurve bestimmt, welche auf verschiedene Weise aus Maxwell's wohlbekannter Bedingung abgeleitet werden kann[1]). Durch Reihenentwicklung aller Variabeln erhalten wir so das reduzierte spezifische Volum im flüssigen und gasförmigen Zustand als Funktion des Absolutwertes $\Delta\tau$ des Abstandes von der kritischen Temperatur:

$$(8) \ldots \quad \begin{aligned} \varphi_1 &= 1 - 2\sqrt{\Delta\tau} + \tfrac{18}{5}\,\Delta\tau \\ \varphi_2 &= 1 + 2\sqrt{\Delta\tau} + \tfrac{18}{5}\,\Delta\tau. \end{aligned}$$

Somit ist die scheinbare kritische oder Cagniard-Latour'sche Temperatur, wo der Meniskus am unteren oder oberen Ende der Natterer-Röhre erscheint, je nachdem $\Delta\varphi \gtrless 0$, angenähert um

$$\Delta\tau = \frac{\Delta\varphi^2}{4}$$

[1]) Siehe z. B. Kuenen, Zustandsgleichung d. Gase u. Flüssigkeiten (Vieweg, Braunschweig) S. 92.

niedriger als die wahre kritische Temperatur, und die Opaleszenz wird in jenem Zustande umgekehrt proportional dem Werte sein:

$$(9) \ldots \quad -\frac{\partial p}{\partial v} = +6\,\frac{p_k}{v_k}\left[\frac{\Delta\varphi^2}{2} + \tfrac{3}{4}\,\Delta\varphi^3\right].$$

Sie ist also angenähert gleich für positive und negative $\Delta\varphi$, mit einem geringen Überschuß für letztere.

Für den einphasigen Zustand bei höherer Temperatur können wir (7) ersetzen durch

$$(10) \ldots \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -6\,\frac{p_k}{v_k}\left[\Delta\vartheta + 2\Delta\tau\right],$$

wo $\Delta\vartheta$ die Differenz zwischen der Temperatur der Substanz und der „scheinbaren“ kritischen Temperatur bedeutet.

Wenn dagegen die Temperatur um $\Delta\vartheta$ unter jenen Punkt sinkt, so haben wir:

$$(11) \ldots \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -12\,\frac{p_k}{v_k}\left[\Delta\vartheta + \Delta\tau\right].$$

Hieraus ersehen wir: 1) Für eine gegebene Temperatur ist die Opaleszenz geringer, wenn das spezifische Volum kleiner oder größer ist als das kritische (in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen). 2) Die Opaleszenz der koexistierenden Flüßigkeits- und Gasphase ist ungefähr gleich; genau genommen ist sie für das Gas etwas geringer als für die Flüssigkeit. 3) Die Opaleszenz nimmt langsamer ab (zweimal so langsam, wenn $\Delta\varphi = 0$), wenn die Temperatur über den Trennungspunkt steigt, als wenn sie unter denselben fällt.

Diese Folgerungen bleiben auch bestehen, wenn wir anstatt der Van der Waals'schen Gleichung die empirischen, von Verschaffelt (a. a. O.) abgeleiteten Koeffizienten einführen, nur die Zahlenwerte sind zu ändern. Die Gleichung der Grenzkurve ist dann:

$$(12) \ldots \quad \varphi = 1 \mp 3{\cdot}37\sqrt{\Delta\tau} - 10{\cdot}9\,\Delta\tau$$

Für die Temperatur der Trennung in zwei Phasen erhalten wir an Stelle von (9):

$$(13) \ldots \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p_k}{v_k}\left[18{\cdot}4\,\Delta\tau \mp 289\,\Delta\tau^{3/2}\right].$$

wo das obere und das untere Zeichen sich auf ein spezifisches Volum kleiner oder größer als Eins beziehen.

Für Punkte im Einphasenraume haben wir anstatt (10):

$$(14) \ldots \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p_k}{v_k}\left[10\Delta\vartheta + 18{\cdot}4\Delta\tau\right],$$

für den Zweiphasenzustand anstatt (11):

$$(15) \ldots \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -18{\cdot}4\,\frac{p_k}{v_k}\left[\Delta\vartheta + \Delta\tau\right].$$

Quantitative Messungen dieser Erscheinungen sind bisher nur im Bereiche des Einphasenraumes angestellt worden, und bei deren Vergleichung mit der Theorie nahmen Keesom und Kamerlingh Onnes an, daß das spezifische Volum genau den kritichen Wert hatte ($\Delta\varphi = \Delta\tau = 0$). Dies ist ein etwas zweifelhafter Punkt, welcher gemäß obiger Formeln von erheblichem Einflusse sein kann, und daher wären vergleichende Messungen an Röhren mit verschiedenen Werten für das spezifische Volum sehr erwünscht.

Analoge Messungen im Zweiphasenzustande zu machen, wird erheblich schwieriger sein, da hier die Herstellung des thermischen Gleichgewichts infolge der mit lokalen Kondensations- oder Verdampfungsvorgängen verbundenen Wärmeeffekte viel langsamer verläuft. Die Versuche F. B. Young's demonstrieren sehr deutlich die Langsamkeit dieser Ausgleichungsvorgänge und den großen Einfluß derselben.

Gewiß ist auch die mit Folgerung (1) scheinbar im Widerspruch stehende, von Travers und Usher, Young u. a. bemerkte Tatsache, daß bei langsamer Erwärmung die Opaleszenz der „zurückweichenden" Phase stärker ist als die der „vorschreitenden", hierauf zurückzuführen. Wie Young richtig bemerkt (a. a. O., S. 813) muß die zurückweichende Phase eine der kritischen nahe Dichte besitzen, wenn der Meniskus innerhalb der Röhre verschwindet. Das heißt, daß deren Temperatur höher als die der vorschreitenden, also für Opaleszenz günstiger sein muß.

Angenäherte Gleichheit der Opaleszenz in beiden Phasen würde somit ein sehr empfindliches Kennzeichen thermischen Gleichgewichts sein, es ist sogar zweifelhaft, ob eine solche jemals bisher beobachtet wurde.

Eine ganz analoge Theorie bezieht sich bekanntlich auch auf

die Opaleszenz im kritischen Lösungspunkt binärer Flüssigkeitsgemische[1]). Hiebei scheint die Opaleszenz der zwei unterhalb dieses Punktes koexistierenden Flüssigkeitsphasen überhaupt noch nicht beobachtet worden zu sein, ohne Zweifel infolge der Schwierigkeit der Konzentrationsausgleichung.

Was schließlich Folgerung (3) anbelangt, so scheint dieselbe in einer Bemerkung Young's (S. 814) über raschere Abnahme der Opaleszenz für negative als für positive Abweichungen von der kritischen Temperatur eine Bestätigung zu finden.

Experimentelle Untersuchungen dieser Erscheinungen scheinen mir von großem Interesse zu sein, einerseits da dieselben der kinetischen Theorie zufolge ein direkter Beweis sind für eine der gewöhnlichen Thermodynamik nicht zugängliche Eigenschaft der Materie, ihre innere Inhomogenität, anderseits auch, da die Bestimmung der Isoopaleszenz-Kurven die genaueste Methode zur Feststellung der kritischen Temperatur und Dichte sowie überhaupt der Zustandsgleichung in jenem Gebiete bilden dürfte.

Anhang: Über das Blau des Himmels.

Es ist das eine sehr merkwürdige, zuerst von Einstein bemerkte Tatsache, daß die Formel (1), auf ein ideales Gas angewendet, identisch wird mit jener Formel, welche nach Lord Rayleigh die Zerstreuung des Lichts an den Gasmolekülen bestimmt und welche von demselben zur Erklärung der blauen Farbe des Himmels benützt wird.

Dies bildet aber keine Bekräftigung jener Überlegungen. Denn im obigen wurden die optischen Eigenschaften des Gases gleich denen einer homogenen Substanz angenommen, deren Dichte in Räumen von kleinerer Größenordnung als die Wellenlänge merkliche Abweichungen aufweist. Lord Rayleigh dagegen setzt voraus, daß die Moleküle mit gleichförmiger Raumdichte verteilt sind, und berücksichtigt ausschließlich die optische Diskontinuität an der „Oberfläche" der Moleküle.

Es scheint also, daß in Wirklichkeit beide Ursachen mitwirken müssen. Stellen wir uns vorerst ein Gas vor, dessen Moleküle in mittleren Entfernungen schon starke Abstoßungskräfte ausüben, so

[1]) Smoluchowski, Bull. Acad. Crac. 1907, S. 1069. Ann. d. Phys. **25**, S. 219 (1908); Einstein, Ann. d. Phys. **33**, p. 1295 (1910).

daß die Tendenz zu zufälligen Anhäufungen stark vermindert ist. Für diesen Fall wären Lord Rayleigh's Formeln für den Brechungsindex und für das Opaleszenzvermögen genau richtig. Nun lassen wir die Repulsivkräfte verschwinden, so daß wir ein gewöhnliches ideales Gas ohne Molekularkräfte erhalten. Dadurch wird die Opaleszenz verdoppelt werden, während der Brechungsindex durch die teils positiven und negativen Dichteabweichungen nicht merklich modifiziert wird.

Somit sollten wir für Opaleszenz das Doppelte des von Rayleigh abgeleiteten Wertes erhalten [1]), nämlich:

$$h = \frac{64}{3} \frac{\pi^3}{\lambda^4} \frac{(\mu - 1)^2}{n}$$

So weit ich sehe, kann nur ein Einwand gegen diese Überlegungen gemacht werden: daß unsere Formel für die Dichteabweichungen, welche unter der Annahme abgeleitet wurde, daß die Zahl ν groß sei, für sehr kleine Räume, wo nur wenige Moleküle vorhanden sind, zu große Werte ergibt, und daß daher der Einfluß des zweiten der beiden die Opaleszenz hervorrufenden Faktoren vielleicht ein wenig überschätzt sein könnte.

Lord Rayleigh's Theorie der Extinktion des Lichtes in der Atmosphäre und der blauen Farbe des Himmels ist heute wohl im Sinne der Elektronentheorie umzuwandeln [2]), wobei die Bedeutung der Zahl n sich ändert, indem dieselbe sich auf Elektronen, nicht auf Moleküle beziehen sollte. Dies berührt aber gar nicht den zweiten, durch die kinetische Theorie gelieferten Faktor, welcher den Wert

$$h = \frac{32\pi^3}{3n} \frac{(\mu - 1)^2}{\lambda^4}$$

beibehält, worin n die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit bedeutet.

[1]) Bei der kritischen Opaleszenz ist der Rayleigh'sche Faktor offenbar ganz bedeutungslos.

[2]) Vergl. Lad. Natanson, Bull. Ac. des Sc. de Crac., 1909, S. 915.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.
SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES.

DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

K. Żorawski. Stationäre Bewegungen kontinuierlicher Medien . . Janv. 1911
J. Stock. Bewegung einer Kugel in einem zähen Medium . . . . . Janv. 1911
M. Smoluchowski. Wechselwirkung v. Kugeln in zäher Flüssigkeit Janv. 1911
W. Rybczyński. Flüssige Kugel in einem zähen Medium . . . . Janv. 1911
St. Kozłowski. Spektrokolor. Bestimmung d. Indikans im Harn . . Janv. 1911
J. Nowak. Kalkalpen in Salzburg und Salzkammergut . . . . . . Févr. 1911
W. Sierpiński. Algorithme pour développer les nombres réels . . Févr. 1911
St. Kreutz. Piezo-optisches Verhalten von Salmiak . . . . Févr. 1911
H. Merczyng. Elektrische Dispersion von Wasser und Äthylalkohol Févr. 1911
L. Natanson. Statistical Theory of Radiation . . . . Mars 1911
W. Sierpiński. Séries non absolument convergentes . . . . . . Mars 1911
W. Rogala. Oberkretazische Bildungen in Podolien. I . . . . . . Mars 1911
K. Żorawski. Eigenschaften d. Bewegung kontinuierlicher Medien . Mars 1911
L. Lichtenstein. Untersuchungen über Randwertaufgaben . . . . Avril 1911
L. Marchlewski, J. Robel. On phylloporphyrine . . . . Avril 1911
L. Birkenmajer. Flores Almagesti G. Bianchini's . . . . Avril 1911
M. Limanowski. Le grand pli couché des Montagnes Rouges . . Avril 1911
A. Rosenblatt. Abwickelbare algebraische Flächen . . . . Avril 1911
C. Zakrzewski. Optische Eigenschaften der Metalle. II. . . . . . Mai 1911
K. Adwentowski, E. Drozdowski. Siliciummethan bei niedr. Temp. Mai 1911
L. Leyko, L. Marchlewski. On haemopyrroline . . . . Mai 1911
W. Sierpiński. Théorème sur les fonctions semi-continues . . . Mai 1911
L. Krauze. Jodderivate einiger Alkaloide . . . . Juin 1911
J. Buraczewski, L. Krauze, A. Krzemecki. Über Diastase . . Juin 1911
J. Puzyna. Systeme von Kurven . . . . Juin 1911
Z. Klemensiewicz. Bildung positiver Ionen . . . . Juin 1911
J. Buraczewski, L. Krauze. Oxyprotsulfonsäure . . . . Juin 1911
M. Smoluchowski. Wärmeleitung in verdünnten Gasen . . . . . Juin 1911
S. Mysłakowski. Le P. Val. Magni et la découverte du vide . . Juill. 1911
M. Struszyński, W. Świętosławski. Darstellung d. Diazoniumsalze Juill. 1911
J. Buraczewski, Z. Zbijewski. Rote Körper des Brucins . . . Juill. 1911
A. Krzemecki. Jod- und Br-Einwirkung auf Proteinkörper . . . Juill. 1911

Avis.

Les livraisons du «Bulletin International» se vendent séparément. — Adresser les demandes à la Librairie «Spółka Wydawnicza Polska», Rynek Gł., Cracovie (Autriche).